

**METHOD FOR PRETREATING ION-EXCHANGE MEMBRANE**

**Patent number:** JP61151241 (A)  
**Publication date:** 1986-07-09  
**Inventor(s):** MIYAKE HARUHISA; ARAI KIYOTAKA  
**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** ***B01J47/12; B01J47/00; C08J5/22; C25B13/08; B01J47/00; C08J5/20; C25B13/00;***  
(IPC1-7): B01D13/04; B01J47/00; C08J5/22; C25B13/08  
- **european:**  
**Application number:** JP19840271977 19841225  
**Priority number(s):** JP19840271977 19841225

**Abstract of JP 61151241 (A)**

**PURPOSE:**To improve the handling strength of an ion-exchange membrane and to prevent the membrane from being wrinkled during its use, by impregnating an ion-exchange membrane composed of a carboxyl group-contg. polymer with a specified quantity of a hydrophilic org. solvent.  
**CONSTITUTION:**A cation-exchange membrane composed of a carboxyl group- contg. polymer is immersed in or coated with a hydrophilic org. solvent (e.g. alcohol, aldehyde or amide) or an aq. soln. thereof to thereby impregnate the membrane with 0.1-50wt% (based on the quantity of the membrane) org. solvent, thus pretreating said ion-exchange membrane. In this way, handling strength, particularly folding endurance is improved to provide an ion-exchange membrane which is easy to handle. By this pretreatment, dimensional changes during its use, e.g., electrolysis, are inhibited to thereby prevent the membrane from being wrinkled and to prevent troubles such as increase in cell voltage, the breakage of the membrane etc., caused by wrinkling. Further, lowering in strength due to fine cracks of the membrane can be inhibited.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-151241

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月9日

C 08 J 5/22  
B 01 D 13/04  
B 01 J 47/00  
C 25 B 13/08

1 0 1

8115-4F  
A-8314-4D  
D-8017-4G  
6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 イオン交換膜の前処理方法

⑯ 特 願 昭59-271977

⑰ 出 願 昭59(1984)12月25日

⑱ 発 明 者 三 宅 晴 久 横浜市緑区東本郷町885-177  
⑱ 発 明 者 新 井 清 隆 横浜市金沢区富岡町800-155  
⑰ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

イオン交換膜の前処理方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) カルボン酸基を有する重合体からなる陽イオン交換膜を、親水性の有機溶媒又はその水溶液にて浸漬又は塗布し、上記有機溶媒をイオン交換膜に対して、0.1～50重量%含浸せしめることを特徴とするイオン交換膜の前処理方法。
- (2) 親水性の有機溶媒が、室温で0.1g/100g水以上の水に対する溶解度をもつ極性の大きい有機溶媒である請求範囲(1)の方法。
- (3) 親水性の有機溶媒が、アルコール類、多価アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エステル類、アミド類、ニトリル類から選ばれた請求の範囲(1)又は(2)の方法。
- (4) 水溶液中の有機溶媒の濃度が、1～100重量%である請求の範囲(1)～(3)の方法。

(5) 親水性の有機溶媒又はその水溶液が、無機塩を有機溶媒1重量部に対して、0.01～50重量部含有する請求の範囲(1)～(4)のいずれかの方法。

(6) 親水性の有機溶媒又はその水溶液を浸漬又は塗布し、次いで、無機塩水溶液を浸漬又は塗布する請求の範囲(1)～(4)のいずれかの方法。

(7) 無機塩の水溶液の濃度が、1～100重量%である請求の範囲(6)の方法。

(8) 無機塩が塩酸、硫酸、ヨウ素酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩又はアンモニウム塩である請求の範囲(5)、(6)又は(7)の方法。

(9) カルボン酸基が、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求の範囲(1)～(8)のいずれかの方法。

(10) カルボン酸基を有する重合体が、含フッ素重合体からなる請求の範囲(1)～(8)のいずれかの方法。

(11)カルボン酸基のイオン交換容量が、0.5～4.0meq/g乾燥樹脂である請求の範囲(1)～(10)のいずれかの方法。

(12)陽イオン交換膜が、異なったイオン交換容量を有する二種以上のカルボン酸基を有する重合体フィルムの積層膜である請求の範囲(1)～(11)のいずれかの方法。

(13)陽イオン交換膜が、カルボン酸基を有する重合体フィルムとスルホン酸基を有する重合体フィルムとの積層膜である請求の範囲(1)～(12)のいずれかの方法。

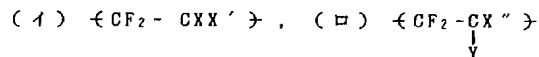
(14)スルホン酸基が、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求の範囲(13)の方法。

(15)スルホン酸を有する重合体が、含フッ素重合体からなる請求の範囲(13)又は(14)の方法。

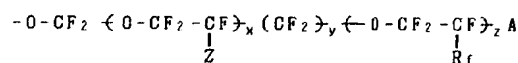
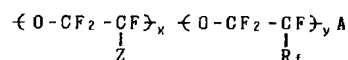
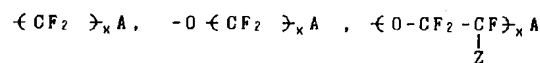
(16)スルホン酸基のイオン交換容量が、0.3～2.5meq/g乾燥樹脂である請求の範囲(13)、(14)又は(15)の方法。

(17)含フッ素重合体が、それぞれ以下の

(イ)、(ロ)の重合単位を有する含フッ素重合体である請求の範囲(9)～(16)のいずれかの方法。



ここで、X は、-F、-Cl、-N 又は -CF<sub>3</sub> であり、X'、X'' は、X 又は CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub> であり、m は 1～5 であり、Y は、次のものから選ばれる。



x, y, z, は、ともに 1～10 であり、Z, R<sub>f</sub> は、-F 又は炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基であり、A は -COON 又は -SO<sub>3</sub>M であり、M はアルカリ金属又はアンモニウム基である。

(18)含フッ素重合体が、パーフルオロ重合体で

## 3

ある請求の範囲(8)～(17)のいずれかの方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、イオン交換膜の前処理方法、更に詳しくは膜の取り扱いの強度を増大させ且つ膜の使用時におけるしわなどの発生を防止し、寸法変化を防止するためのイオン交換膜の前処理方法に関する。

## [従来の技術]

従来スルホン酸基を有する含フッ素重合体からなるイオン交換膜を親水性有機溶媒を含む水溶液に浸漬することにより、膜の使用時における寸法変化を抑制する方法については既に知られている。(USP 4,000,057)

また、スルホン酸基又はカルボン酸基を含むフロロポリマーからなるイオン交換膜を有機アミンと接触させて、アミン塩を形成した後、乾燥することにより寸法変化を抑制する方法についても知られている。(特開昭57-155383,

## 4

USP 4,376,030)

また、イオン交換膜を親水性溶媒又はその水溶液によってあらかじめ膨潤させて、イオン交換膜電解槽に装着する方法についても知られている。(特開昭 52-72398)による膨潤処理により、膜の使用時の寸法変化の抑制及び電流効率の向上が達成されることが報告されている。

## [発明の解決しようとする問題点]

しかしながら、上記のような従来技術は、以下のようなそれなりの問題点乃至欠点を有しており、必ずしも好ましいものではない。

- 1) スルホン酸基を有するイオン交換膜に限定して適用されるため、膨潤特性の異なるカルボン酸基を有するイオン交換膜には、そぐわない場合がある。(USP 4,000,057)
- 2) 親水性有機溶媒ではあるが、有機アミンに限定してあり、アミン塩を形成させる操作や、乾燥工程などが必要であり、工業的には煩雑は操作となり膜コストが上昇し、好ましくない。(特開昭 57-155383)

3) 親水性有機溶媒に浸漬するが、膜から溶媒を乾燥除去することが必須であり、工業的には煩雑な操作となる。(特開昭 52-72388)

[問題点を解決するための手段]

本発明は前述の問題点をイオン交換膜の性能を損うことなく、解決すべくなされたものであり、本発明は、カルボン酸基を有する重合体からなるイオン交換膜を親水性の有機溶媒又はその水溶液にて浸漬又は塗布し、上記有機溶媒をイオン交換膜 1 重量部に対して、0.001 ~ 1 重量部含浸せしめたことを特徴とするものである。

本発明は、イオン交換膜を親水性有機溶媒水溶液にて、浸漬又は塗布せしめ、イオン交換膜に有機溶媒を所定量含浸せしめることにより膜の取扱い強度を向上させ、又膜の使用時におけるしわの発生及び寸法変化を抑制するのであるが、イオン交換膜の性能に悪影響を与えないために、以下に述べる所定条件下に行う必要がある。

## 7

チルエチルケトンが挙げられ、エステル類の好ましい例としては、酢酸エチル、酢酸プロピルが挙げられ、アミド類の好ましい例としては、ジメチルホルムアミドが挙げられ、ニトリル類の好ましい例としては、アセトニトリルなどが挙げられる。

親水性の有機溶媒の水溶液を用いる場合、水溶液中の有機溶媒の濃度は、膜の適度の膨潤による溶媒の含浸を行うために、好ましくは、1 ~ 100 重量%、特に 5 ~ 50 重量%であるのがよい。

更に親水性の有機溶媒又はその水溶液には、無機塩を添加して、更に本発明の目的を、膜の電流効率を低下せしめることがなく達成することができる。添加量としては、有機溶媒し及び無機塩の種類にもよるが、好ましくは有機溶媒 1 重量部に対して 0.01 ~ 50 重量部、特に 0.1 ~ 10 重量部が選ばれる。

上記の無機塩を添加することによる効果は、有機溶媒又はその水溶液に無機塩を添加する代

親水性有機溶媒としては、水に対する溶解度が室温 (25℃) で、0.1g/100g 水以上、好ましくは 1g/100g 水以上の極性の大きい有機溶媒が好ましい。このような有機溶媒の好ましい例としては、アルコール類、多価アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エステル類、アミド類、ニトリル類又はそれらの混合物が使用される。

アルコール類の好ましい例としてはメタノール、エタノール、*n*-又はイソプロパノール、*n*-、イソ-又は $\alpha$ -ブタノールなどの好ましくは炭素数 4 以下の炭化水素アルコールが挙げられる。

多価アルコール類の好ましい例としては、エチルグリコール、プロピレングリコール、セロソルブなどのグリコール類又はその誘導体、グリセリンなどが挙げられる。

アルデヒド類の好ましい例としては、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒドが挙げられ、ケトン類の好ましい例としては、アセトン、メ

## 8

りに、膜を有機溶媒又はその水溶液にて浸漬又は塗布した後に、無機塩の水溶液に、膜を浸漬又は塗布することによっても達成できる。無機塩の水溶液としては、好ましくは、1 ~ 100 重量%であるのがよい。

上記で使用される無機塩の好ましい例としては、塩酸、硫酸、ヨウ素酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アミン又はアンモニウム塩が挙げられる。それらの具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、ヨウ化カリウムなどが挙げられる。

親水性の有機溶媒又はその水溶液を使用し、イオン交換膜をこれに浸漬又は塗布する場合には、適宜の条件が使用される。例えば、浸漬の場合には、好ましくは 0 ~ 80℃、特に 10 ~ 40℃にて、好ましくは、1 分 ~ 100 時間、特に 10 分 ~ 50 時間の条件が採用される。一方、塗布の場合には、イオン交換膜を好ましくは水平に保持した後、これに上記有機溶媒又は水溶液を上部から膜面に塗布することにより行われ

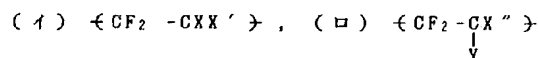
る。そして、膜の上下を反転させた後、反対側に再度上記塗布の操作を繰り返すことにより、膜の内部まで有機溶媒を浸透させ、含浸せしめることができる。

浸漬又は塗布のいずれの操作を適用する場合も、かかる操作によって、イオン交換膜中に親水性の有機溶媒が、好ましくは 0.1~50重量%、特に好ましくは 1~30重量%含浸せしめるようにされる。この範囲からはずれる場合は、本発明の目的が全く達成されないか或いはその効果は著しく低い。

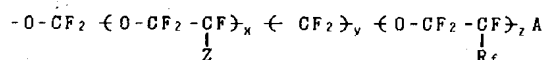
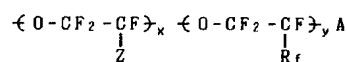
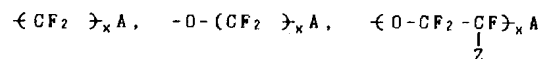
本発明にて前処理されるイオン交換膜は、カルボン酸基を有する好ましくは含フッ素重合体からなるが、本発明で使用するイオン交換膜は、必ずしも一種の重合体から形成する必要はなく、またカルボン酸基のみをイオン交換基として有する必要はない。例えば、イオン交換容量として、陰極側がより小さい二種類のカルボン酸基を有する重合体の積層膜、陰極側がカルボン酸基などの弱酸性交換基で陽極側がスルホ

ン酸基などの強酸性交換基をもつ一種又は二種以上の重合体の積層膜からなるイオン交換膜も使用できる。

本発明で使用するイオン交換膜を構成するカルボン酸基又はスルホン酸基を有する含フッ素重合体は、それぞれ以下の(イ)及び(ロ)の重合単位を有するものが好ましい。



ここでXは、-F、-Cl、-H又は-CF<sub>3</sub>であり、X'はX''又はCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であり、nは1~5であり、Yは次のものから選ばれる。



x, y, zは、ともに 1-10 であり、Z, Rfは、-F又は炭素数 1~10のパーフルオロアルキル基

## 1 1

から選ばれる。また、Aは-SO<sub>3</sub>M、-COOM、水又は加水分解により、これらの基に転化しうる-SO<sub>2</sub>F、-COF又は-COORであり、Mは水素又はアルカリ金属、Rは炭素数 1~19のアルキル基を示す。

本発明において好適に使用される陽イオン交換膜は、カルボン酸基及びスルホン酸基とも、そのイオン交換容量が、好ましくは 0.5~4.0 ミリ当量/グラム乾燥樹脂、特に 0.8~2.0 ミリ当量/グラム乾燥樹脂であるのが好ましい。かかるイオン交換容量を与えるため、上記(イ)及び(ロ)の重合単位を有する共重合体からなるイオン交換膜の場合、好ましくは(ロ)の重合単位が、好ましくは 1~40モル%、特に 3~25モル%であるのが適当である。

これらのイオン交換膜は従来既知の種々の方法で製造され、また、これらのイオン交換膜は、必要により好ましくはポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素重合体からなる布、網

## 1 2

などの織布、不織布又は金属製のメッシュ、多孔体などで補強することができる。また、本発明のイオン交換膜の厚みは、好ましくは 50~500 μ、特に 100~300 μにせしめられる。

本発明の場合、イオン交換体層の陰極側表面に、必要に応じてガス及び液透過性の電極活性を有しない粒子を含む多孔質層(特開昭 56-75583号及び特開昭 57-38185号公報)或いはガス及び液透過性の電極活性を有する粒子を含む多孔質層(特開昭 54-112388号公報)を設けて、膜抵抗を低下せしめることができる。

本発明にて、イオン交換膜を処理する場合、イオン交換膜の有するカルボン酸基又はスルホン酸基は、好ましくは、アルカリ金属塩、又はアルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩などの形態にて処理するのが好ましい。

かくして、前処理されたイオン交換膜は、塩化アルカリ水溶液の電解を始め、水、ハロゲン酸(塩酸、臭化水素酸)、炭酸アルカリ等の水

性溶液の電解、水又は水性溶液の電気透析、水とアルコールとの分離の為のパーバレーション等の種々の用途に使用される。

#### [作用]

本発明において、有機溶媒の含浸による取扱強度の向上及び使用時の寸法安定性の向上についての作用機構は必ずしも明確ではないが、有機溶媒は重合体を、可塑化して柔軟性を付与することにより取扱時の耐折曲性を向上させていると考えられる。又、寸法抑制効果については有機溶媒が膜から揮散しにくく、一定の膨潤状態を与えることによると考えられる。

#### [発明の効果]

本発明は、イオン交換膜の取扱強度、とりわけ耐折曲性を向上させ取扱いを容易にする。又、電解等の使用時の寸法変化を抑制してしわの発生を防止し、しわ発生による槽電圧の上昇、膜破損等のトラブルを防止する。

更に、イオン交換膜の微少なキズによる強度の低下を抑制することができる。

#### 1 5

対側の面に  $A_r$  1.25meq/g の含フッ素重合体の 30 $\mu$  フィルムを積層して布補強積層膜を得た。更に布側の面に  $ZrO_2$ 、反対側の面に  $SiC$  の粒子層を形成させた。

この膜を 25%  $NaOH$  中で 70 $^{\circ}C$  16 時間加水分解して、カルボン酸交換基を  $Na$  塩型に変換した。次いで 5.2N  $NaCl$  溶液と 80wt% エチレングリコール 20wt% との混合溶液に室温にて 20 時間浸漬した。この膜を折曲後、引張テストを行ったところ、折曲部で強度の低下は起っていないかった。この膜を電解槽にセットして陰極液を 35%  $NaOH$  に保持し、陽極室に 200g/l  $NaCl$  を供給し、90 $^{\circ}C$ 、30A/dm $^2$  の条件で電解したところ、電流効率は 98% であり、300 日電解後膜を取出してみたところ、ほとんどしわはみられなかった。

#### 比較例 1

実施例 1 において、エチレングリコール混合塩水を用いる代りに 1N  $NaCl$  溶液を用いる他は同様に行った。この膜の折曲後引張テストを行ったところすべて折曲部で破断しており、折曲部

なお、取扱強度としては、折曲後引張テストを用いた。これは折曲応力による微細なキズによる強度低下を測定するものである。通常の引張強度測定用の試験片（1号ダンベル）を布の埋込まれている側を外側にして 2 折りにして 180 $^{\circ}$  折り曲げた後、通常の引張試験機で引張テストを行い、折曲部で破断が起こるか否かを判定した。又、折曲部で破断した場合は、その強度及び伸度を測定し、折り曲げをしない場合の強度及び伸度と比較して低下度合を判定した。

#### 実施例 1

$CF_2=CF_2$  と  $CF_2=CF_2O(CF_2)_3COOCH_3$  とを共重合せしめて、イオン交換容量 ( $A_r$ ) 1.25meq/g と 1.44meq/g の 2 種の含フッ素重合体を合成した。 $A_r$  1.44meq/g 乾燥樹脂の含フッ素重合体に、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ファインパウダーを混練した後、押出し製膜により 150 $\mu$  のフィルムを得た。これに PTFE 織布を熱ロールプレスにより入れ、布を入れた側と反

#### 1 6

の強度が低下していることがわかった。この時の破断強度は 3.0kg/cm 巾であり、伸度は 11% であった。通常の引張テストでは夫々 5.4kg/cm 巾、43% である。

#### 実施例 2

実施例 1 において、エチレングリコール混合塩水を用いる代りに、5.2N  $NaCl$  と 60wt% グリセリン 40wt% との混合溶液を用いる外は、同様に行った。

この膜を折曲後引張テストを行ったところ、折曲部で強度の低下は起っていないかった。この膜を電解槽にセットして、実施例 1 と同様に電解を行ったところ、電流効率は 98% であり 300 日電解後膜を取出してみたところ、ほとんどしわはみられなかった。

#### 実施例 3

実施例 1 において、5.2N  $NaCl$  溶液を用いる代りに 1N  $NaCl$  を用いる他は、同様に行ったところ、膜は著しく膨潤した。この膜を折曲後引張テストを行ったところ、折曲部で強度の低下は

起っていなかった。しかし、この膜を実施例 1 と同様に電解を行ったところ、電流効率は 92% であった。

#### 実施例 4

実施例 1 において、エチレングリコール混合塩水を用いる代りに、5.2N NaCl と 80% メタノール 40wt% との混合溶液を用いる他は、同様に行ったところ、膜は著しく膨潤した。この膜を折曲後、引張テストを行ったところ折曲部で強度の低下は起っていなかった。しかし、この膜を実施例 1 と同様に電解を行ったところ電流効率は 90% であった。

#### 実施例 5

実施例 1 において、エチレングリコール混合塩水を用いる代りにエチレングリコールを単独で用いる他は同様に行ったところ、膜は著しく膨潤した。この膜を折曲後引張テストを行ったところ、折曲部で強度の低下は起っていなかった。この膜を電解槽にセットして実施例 1 と同様に電解を行ったところ、電流効率は、92% で

あった。

#### 実施例 6

実施例 1 において、エチレングリコール混合塩水を用いる代りに、エチレングリコール 20 重量パーセントと水 80 重量パーセントからなる水溶液を用いる他は、同様に行ったところ、膜は著しく膨潤した。この膜を折曲後引張テストを行ったところ、折曲部で強度の低下は起っていなかった。しかし、この膜を実施例 1 と同様に電解を行ったところ、電流効率は 93% であった。

#### 実施例 7

実施例 1 において、エチレングリコール混合塩水を用いる代りに エタノールに室温で 20 時間浸漬した後、2N NaCl に室温で 20 時間浸漬した。

この膜を折曲後、引張テストを行ったところ、折曲部で強度の低下は起っていなかった。

この膜を実施例 1 と同様に電解したところ、電流効率は 98% であり、300 日電解後膜をとり

19

だしてみたところ、ほとんどしわはみられなかった。

#### 実施例 8

実施例 2 において、グリセリン混合塩水に浸漬する代りに同様の塩水を水平に置いた膜にハケで塗布した。両面を塗布した後、折曲後引張テストを行ったところ、折曲部で強度の低下は起っていなかった。この膜を電解槽にセットして、実施例 1 と同様に電解を行ったところ、電流効率は 98% であり 300 日電解後膜をとりだしてみたところ、ほとんどしわはみられなかった。

20

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一